

**Abbau der Ätiodesoxycholsäure
zum Ätiocholen-(11)-ol-(3 α)-on-(17).
Isolierung eines krystallisierten Glykosids
aus den Samen von Gomphocarpus
fruticosus.**

Teildruck der

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der
Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

MAX KELLER

aus Basel

BASEL

Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie., AG.

1950

Abbau der Ätiodesoxycholsäure
zum Ätiocholen-(11)-ol-(3 α)-on-(17).
Isolierung eines krystallisierten Glykosids
aus den Samen von *Gomphocarpus*
fruticosus.

Teildruck der

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der
Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

MAX KELLER

aus Basel

BASEL

Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie., AG.

1950

Genehmigt von der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *T. Reichstein* und Dr. *H. Erlenmeyer*.

Basel, den 1. März 1949.

Prof. Dr. *Max Geiger-Huber*,
Dekan.

Herrn *Max Keller* wurde von der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 1. März 1949 erlaubt, diesen Teildruck seiner am 1. März 1949 genehmigten Inauguraldissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

*Abbau der Ätiodesoxycholsäure
zum Ätiocholen-(11)-ol-(3 α)-on-(17).*

*Isolierung eines krystallisierten Glykosids aus den Samen
von Gomphocarpus fruticosus.*

kann eingesehen oder entliehen werden:

1. im Chemischen Institut der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.



Separatabdruck aus *Helvetica Chimica Acta*,
Volumen XXXII, Fasciculus Quintus, 1949.

Gofrusid, ein krystallisiertes Glykosid aus den Samen von *Gomphocarpus fruticosus* (L.) R. Br.

Durch die Bemühungen von Herrn Dr. J. Gerstner in Johannesburg (Südafrika) kamen wir in den Besitz von Samen sowie getrockneten Wurzeln von *Gomphocarpus fruticosus* (L.) R. Br.¹⁾ Dies ist eine besonders in Südafrika, aber nach Engler²⁾ auch durch die wärmeren Gegenden der ganzen Erde sehr verbreitete, milchsaftführende, krautige Asclepiadacee. Soweit wir feststellen konnten, ist aus dieser Species noch nie ein herzwirksames Glykosid isoliert worden. Die Wurzeln zeigten keinen merklich bitteren Geschmack, wohl aber die Samen, und es gelang auf folgendem Wege, daraus in geringer Ausbeute (0,06 %) ein gut krystallisiertes, neues Glykosid zu isolieren, das wir Gofrusid nennen.

Die Samen wurden gemahlen, mit Petroläther entfettet und der Rückstand zunächst mit Wasser angeteigt und in Gegenwart von etwas Toluol 5 Tage stehen gelassen³⁾. Dann wurde mit Alkohol fertig extrahiert. Der in üblicher Weise mit $\text{Pb}(\text{OH})_2$ gereinigte wässerig-alkoholische Extrakt wurde analog wie bei der Isolierung der Glykoside aus *Strophanthussamen*⁴⁾ vom Alkohol befreit und der wässerige Rückstand zunächst mit viel Äther, dann mit Chloroform und schliesslich mit Chloroform-Alkohol-Gemisch (2:1)⁵⁾ ausgeschüttelt, worauf die wässerige Lösung nicht mehr bitter war und verworfen wurde.

¹⁾ Wir möchten auch hier Herrn Dr. Gerstner für dieses Material bestens danken, ebenso der Direktion der Firma N. V. Organon, Holland, für die Vermittlung seiner Hilfe.

²⁾ A. Engler und K. Prantl, Die natürlichen Pflanzenfamilien (Leipzig, Wilhelm Engelmann, 1897), Teil IV, 2, p. 236.

³⁾ Ob dabei eine fermentative Spaltung eintritt, wurde noch nicht untersucht.

⁴⁾ Vgl. J. v. Euv und T. Reichstein, Helv. 31, 883 (1948).

⁵⁾ Von A. Stoll, J. Renz und W. Kreis, Helv. 20, 1487 (1937), zum Ausschütteln stark wasserlöslicher Glykoside empfohlen.

Das Gofrusid liess sich aus dem Chloroform-Extrakt nach Chromatographie durch Krystallisation aus Methanol-Äther in farblosen Prismen gewinnen. Es zeigte Smp. 250—257° und $[\alpha]_D^{17} = -5^{\circ} \pm 2^{\circ}$ (in Methanol). Herr Dr. *K. K. Chen* hatte die Freundlichkeit, das Glykosid an der Katze zu prüfen. Als geometrisches Mittel der letalen Dosis an 10 Tieren fand er $0,1905 \pm 0,0196$ mg/kg¹). Es handelt sich somit um ein relativ stark wirksames Glykosid. Die Analysen passten auf die Formel $C_{29}H_{44}O_9$, die Prüfung auf Methoxylgehalt verlief negativ. Der Stoff gab eine positive *Legal*-Reaktion (orangerot) und zeigte im Ultraviolett selektive Absorption mit einem Maximum bei ca. 217 m μ und $\log \epsilon = \text{ca. } 4^2$), wie sie für α, β -ungesättigte Lactone der Digitalis- und Strophanthusgruppe typisch ist. Die *Keller-Kiliani*-Reaktion³) war negativ, daher wurde die Hydrolyse durch 7ständiges Kochen mit 8,8-proz. H_2SO_4 in Alkohol ausgeführt. Das dabei gebildete Anhydrogenin liess sich bisher auch nach Chromatographie nicht krystallisieren. Hingegen konnte der Zucker in krystallisierter Form gefasst und durch Schmelzpunkt, Mischprobe, Analyse, Drehung und R_F -Wert⁴) bei der Chromatographie auf Filterpapier⁵) als D-Allomethylose identifiziert werden. Zur weiteren Charakterisierung wurde das p-Bromphenylhydrazon und das Osazon bereitet, die sich ebenfalls mit synthetischem Vergleichsmaterial als identisch erwiesen. Die Drehung des Osazons zeigt eindeutig, dass D- und nicht L-Allomethylose vorliegen muss; der freie Zucker besitzt bekanntlich keine merkbare Drehung. Bevor der Zucker als D-Allomethylose erkannt war, wurde das Vorliegen von D-Gulomethylose vermutet, da das Osazon mit D-Gulomethylosazon keine Schmelzpunktserniedrigung zeigte. Es wurde dann aber festgestellt, dass D-Gulomethylosazon ein krystallisiertes Acetat liefert, während das Osazon des Zuckers aus Gofrusid nur ein amorphes Acetat gab. Zum Vergleich wurden auch noch einige andere Acetate von Methylpentosazonen bereitet. Diese Derivate haben den Vorteil, dass sie sich an Al_2O_3 chromatographieren lassen. D-Allomethylose ist hier erstmals in einem Naturprodukt aufgefunden worden.

¹) Wir möchten Herrn Dr. *Chen*, Indianapolis, auch hier für die Übermittlung seines Resultates bestens danken; er wird über seine Versuche an anderer Stelle berichten.

²) Wir danken Herrn Prof. Dr. *H. Mohler*, Zürich, für diese Messung.

³) Ausführungsform nach *J. v. Euw* und *T. Reichstein*, *Helv.* **31**, 883 (1948).

⁴) *R. Consden*, *A. H. Gordon* und *A. J. P. Martin*, *Biochem. J.* **34**, 224 (1944). Papierchromatographie von Zuckern vgl. *A. E. Flood*, *F. L. Hirst* und *J. K. N. Jones*, *Nature* **160**, 86 (1947); *S. M. Partridge*, *Biochem. J.* **42**, 238, 251 (1948); vgl. Übersichtsreferat *R. Consden*, *Nature* **162**, 359 (1948).

⁵) Der Vergleich wurde von Herrn *M. A. Jermyn*, Cambridge, ausgeführt, dem wir für seine Hilfe auch hier bestens danken möchten. Er fand als R_F -Wert 0,58 in Essigester-Pyridin-Wasser (2:1:2) bei 20°, genau wie für synthetische D-Allomethylose, während D-Altromethylose $R_F = 0,63$ gab. Der rohe Zuckersirup enthielt mindestens 95% D-Allomethylose.

Falls die Analysenwerte des Glykosids richtig sind, so sollte dem Aglykon die Formel $C_{23}H_{34}O_5$ zukommen. Es sollte daher mit Periplogenin, Sarmetogenin, Digoxigenin und Gitoxigenin isomer oder mit einem dieser Stoffe identisch sein. Sofern noch neues Material beschafft werden kann, soll versucht werden, diese Frage zu prüfen.

Experimenteller Teil.

Alle Schmelzpunkte sind auf dem *Kofler*-Block bestimmt und korrigiert; Fehlergrenze bis 200° ca. $\pm 2^\circ$, darüber $\pm 3^\circ$. Substanzproben zur Drehung wurden, wo nichts anderes vermerkt, 1 Stunde im Hochvakuum bei 60° getrocknet, zur Analyse 3 Stunden bei 100° , sonst besondere Angabe. „Schweinchen“ bedeutet, dass die unmittelbar vor der Verbrennung getrocknete Substanz im Schweinchen eingewogen wurde.

Extraktion der Samen.

Die matt schwarzbraunen Samen hatten leicht körnige Oberfläche. Die schwer zu beschreibende Form kann am ehesten mit einem Pantoffel verglichen werden, in der Mitte waren die Samen aber oft etwas eingeschnürt. Länge ca. 5–6 mm, Breite ca. 2 mm. Beim Zerkauen schmeckten sie stark bitter.

850 g Samen wurden mit einer elektrischen Kaffeemühle fein gemahlen und durch Perkolation mit Petroläther möglichst vollständig entfettet. Es resultierten 150 g fettes Öl.

Das entfettete und an der Luft getrocknete Samenpulver (700 g) wurde mit 1 Liter Wasser angeteigt, mit 10 cm^3 Toluol versetzt und 5 Tage bei 37° stehen gelassen. Dann wurde mit 1 Liter Alkohol versetzt und nach gründlichem Schütteln durch eine Schicht Kieselgur (Hyflo-Super-Cel) abgenutscht und mit 70-proz. Äthanol nachgewaschen. Der Samenrückstand wurde noch 6mal mit je 2 Litern 70-proz. Äthanol ausgekocht und nach halbstündigem Stehen abgenutscht, worauf er nicht mehr bitter war und verworfen wurde. Die vereinigten Filtrate wurden im Vakuum bei 50° Badtemperatur auf 1 Liter eingengt, mit 1 Liter Methanol verdünnt und hierauf $\frac{1}{4}$ Stunde mit dem frisch aus 500 g Bleiacetat-trihydrat mit der berechneten Menge 2-n. NaOH ausgefälltem und gründlich mit destilliertem Wasser gewaschenen $Pb(OH)_2$ energisch geschüttelt. Es wurde durch eine Schicht Kieselgur (Hyflo-Super-Cel) abgenutscht und mit 50-proz. Methanol gewaschen. Das auf Lackmus leicht alkalisch reagierende Filtrat wurde mit wenig verdünnter H_2SO_4 bis zur eben sauren Reaktion auf Lackmus versetzt, das dabei ausfallende Bleisulfat durch Filtration entfernt und das klare Filtrat im Vakuum bei 50° Badtemperatur auf 300 cm^3 eingengt. Diese Lösung wurde 5mal mit je 700 cm^3 Äther ausgeschüttelt. Die der Reihe nach je 2mal mit je 30 cm^3 Wasser, 30 cm^3 Sodalösung und 30 cm^3 Wasser gewaschenen und über Na_2SO_4 getrockneten Auszüge hinterliessen beim Eindampfen 14,6 g Rückstand, der fruchtartig roch und nicht bitter schmeckte. Er wurde nicht weiter untersucht.

Die mit Äther ausgeschüttelte wässrige Lösung und die beiden ersten Waschwässer wurden nun 5mal mit je 600 cm^3 Chloroform ausgeschüttelt. Die Auszüge wurden der Reihe nach mit 30 cm^3 Wasser, dann mit Sodalösung und wieder mit Wasser gewaschen, wofür die zum Waschen des Ätherextraktes bereits benützten Lösungen wieder verwendet wurden. Die über Na_2SO_4 getrockneten Chloroformlösungen hinterliessen beim Eindampfen 2,1 g Rückstand, der sehr bitter schmeckte.

Die verbliebene wässrige Phase und das erste Waschwasser wurden zusammen im Vakuum bei 50° auf 150 cm^3 eingengt und noch 5mal mit je 500 cm^3 Chloroform-Alkohol-Gemisch (2:1) ausgeschüttelt. Die mit denselben Mitteln wie oben gewaschenen und über Na_2SO_4 getrockneten Auszüge hinterliessen nach Eindampfen im reduzierten Vakuum 2,8 g Rückstand von stark bitterem Geschmack. Die verbliebene wässrige Phase war kaum mehr bitter und wurde verworfen.

Gofrusid.

Die 2,1 g Chloroformextrakt wurden nach der Durchlaufmethode an 60 g alkali-freiem Al_2O_3 ¹⁾ chromatographiert. Die mit Chloroform-Methanol-Gemischen von 8—15% Methanolgehalt eluierten Anteile (750 mg) gaben aus Methanol-Äther 520 mg farblose Prismen vom Smp. 250—257°. Es wurde aus Methanol-Wasser durch Einengen, dann nochmals aus Methanol-Äther umkrystallisiert, wobei der Schmelzpunkt nicht geändert wurde; $[\alpha]_{\text{D}}^{17} = -5,1^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 0,989$ in Methanol) (Trocknung 1 Stunde im Hochvakuum bei 60°).

9,877 mg Subst. zu $1,0029 \text{ cm}^3$; $l = 1 \text{ dm}$; $\alpha_{\text{D}}^{17} = -0,05^\circ \pm 0,02^\circ$

3,876 mg Subst. (Trockn. 10 Std., 100°; Schweinchen) gaben 9,223 mg CO_2 und 2,851 mg H_2O (ETH.)

3,866 mg Subst. (Trockn. 6 Std., 100°; Schweinchen) gaben 9,13 mg CO_2 und 2,68 mg H_2O (S.W.)

Das Produkt war aschefrei (S.W.) und frei von Methoxyl (OAB.).

$\text{C}_{29}\text{H}_{44}\text{O}_6$ (536,64) Ber. C 64,90 H 8,26% Gef. C 64,94; 64,44 H 8,24; 7,76%

Legal-Reaktion positiv (orangerot), Keller-Kiliani-Reaktion negativ, UV.-Spektrum vgl. theoretischer Teil. Farbreaktion mit 84-proz. H_2SO_4 zitronengelb, nach $\frac{1}{2}$ Stunde rosa, nach 1 Stunde farblos.

Hydrolytische Spaltung.

150 mg Glykosid vom Smp. 250—257° mit der Mischung von $0,25 \text{ cm}^3$ Wasser $0,25 \text{ cm}^3$ konz. H_2SO_4 und $4,5 \text{ cm}^3$ Alkohol 7 Stunden unter Rückfluss gekocht. Nach Zusatz von 10 cm^3 Wasser wurde im Vakuum auf 8 cm^3 eingengt, mit 5 cm^3 Wasser versetzt, im Vakuum erneut auf 8 cm^3 eingengt und 3mal mit Äther ausgeschüttelt. Die mit Wasser, Sodalösung und Wasser gewaschenen und über Na_2SO_4 getrockneten Auszüge hinterliessen beim Eindampfen 110 mg braunen amorphen Rückstand (Anhydroaglykon), aus dem sich auch nach Chromatographie keine Krystalle isolieren liessen.

Die saure wässrige Phase und das erste Waschwasser wurden im Vakuum von Ätherresten befreit, mit destilliertem Wasser auf 15 cm^3 aufgefüllt und die nunmehr ca. 3% H_2SO_4 enthaltende Lösung zur Hydrolyse der Äthylglykoside 5 Stunden auf 100° erhitzt. Hierauf wurde heiss mit frisch aus $\text{Ba}(\text{OH})_2$ mit CO_2 gefälltem und mit heissem Wasser gewaschenem BaCO_3 neutralisiert, mit möglichst wenig ausgekochter Kohle entfärbt und abgenutscht. Das klare Filtrat wurde mit einer Spur BaCO_3 versetzt und im Vakuum zum Sirup eingedampft. Dieser wurde in Methanol aufgenommen und die filtrierte Lösung im Vakuum eingedampft. Der verbleibende, fast farblose Zuckersirup wog 45 mg (ber. 40 mg).

Eine zweite Spaltung mit 110 mg Glykosid gab 80 mg Anhydroaglykon und 40 mg Zuckersirup.

Osazon des Zuckers.

45 mg Zuckersirup (aus erster Spaltung) wurden mit 150 mg reinstem Phenylhydrazin und einem Tropfen Eisessig in CO_2 -Atmosphäre 2 Stunden auf 100° erhitzt. Dann wurde das CO_2 durch Aufkochen entfernt und die Lösung mit etwas 1-proz. Essigsäure versetzt. Das ölig abgeschiedene Osazon krystallisierte beim Reiben bei 0°. Es wurde mit 1-proz. Essigsäure, dann mit wenig Äther gewaschen. Das Filtrat wurde mit Äther ausgeschüttelt, die getrocknete Ätherlösung eingedampft und der braune Rückstand mit Petroläther ausgerieben. Das im Petroläther unlösliche harzige Material gab beim Stehen mit wenig Äther nochmals wenig Krystalle. Die vereinigten rohen Krystalle wurden mit einer Spur absolutem Alkohol bei 80° in Lösung gebracht, dann wurde mit 3 cm^3 absolutem Äther verdünnt, wenig Flocken durch Filtration entfernt und die klare Lösung auf 1 cm^3 eingengt. Beim Stehen schieden sich 20 mg bräunlich-gelbe Krystalle ab.

¹⁾ J. v. Euw und T. Reichstein, Helv. 27, 1292, Fussnote 2 (1944); aber nur bei 180—190° reaktiviert.

Smp. 170—173°. Zur Reinigung wurde in $\frac{1}{2}$ cm³ absolutem Alkohol gelöst, mit wenig Tierkohle geschüttelt (diese war vorher gründlich mit absolutem Alkohol ausgekocht worden), filtriert, eingedampft und mit absolutem Äther versetzt. Beim Stehen resultierten 9 mg rein gelbe Krystalle, Smp. 171—173°; $[\alpha]_D^{17} = -74,6^\circ \pm 5^\circ$ (nach 4 Minuten bzw. $-82,7^\circ \pm 5^\circ$ nach 1 Stunde und ebenso nach 6 Stunden ($c = 0,495$ in Pyridin-Alkohol (2:1)).

4,970 mg Subst. zu 1,0029 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{17} = -0,36^\circ$ bzw. $-0,41^\circ \pm 0,02^\circ$

Für das Osazon der D-Gulomethylose fanden *Levene* und *Compton*¹⁾ $[\alpha]_D^{24} = +17,7$ in Pyridin-Alkohol (2:3). Für das Osazon der D-Allomethylose fand *Michael*²⁾ $[\alpha]_D^{17} = -72,3^\circ$ (Pyridin-Alkohol 2:3), *Levene* und *Compton*³⁾ $[\alpha]_D^{26} = -79,1^\circ$ (Pyridin-Alkohol 3:2).

Die Mischprobe mit L-Rhamnosazon, D-Fucosazon sowie L-Fucosazon gab eine Schmelzpunktserniedrigung. Hingegen schmolzen die Mischproben mit D-Gulomethylosazon (Smp. 181—182°) und mit D-Allomethylosazon (Smp. 171—173°) ohne Depression.

Acetat. Das von der Drehung regenerierte Material, sowie die aus den reinen Mutterlaugen noch erhaltenen Krystalle (total 18 mg) wurden in 0,3 cm³ Pyridin und 0,2 cm³ Acetanhydrid 2 Tage bei 18° stehen gelassen. Nach Eindampfen im Vakuum wurde in Äther gelöst, die Lösung mit Wasser und verdünnter Sodalösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und eingedampft. Der Rückstand (23 mg) liess sich weder nach Chromatographie noch nach Animpfen mit dem krystallisierten Acetat des D-Gulomethylosazons (siehe unten) krystallisieren.

Isolierung krystallisierter D-Allomethylose.

40 mg Zuckersirup (im Hochvakuum getrocknet) wurden in einem Tropfen absolutem Alkohol gelöst und mit 3 cm³ trockenem Aceton versetzt. Nach halbstündigem Stehen wurde filtriert und der unlösliche Teil nochmals gleich behandelt. Die vereinigten klaren Lösungen wurden im Vakuum eingedampft und der verbleibende Sirup nochmals mit je 2 cm³ trockenem Aceton ausgekocht, wobei nur noch wenig unlösliches Material zurückblieb. Die vereinigten Acetonlösungen wurden auf 0,2 cm³ eingeeengt und die dabei auftretende starke Trübung durch Zusatz einer Spur Alkohol in Lösung gebracht. Beim Animpfen mit synthetischer D-Allomethylose trat sofort Bildung farbloser Nadeln ein. Sie wurden mit Aceton gewaschen und im Vakuum über CaCl₂ bei 20° getrocknet. Ausbeute 7 mg, es verblieben 18 mg Mutterlaugen. Die Krystalle zeigten Smp. 139—143°; $[\alpha]_D^{18} = +1,6^\circ \pm 3^\circ$ ($c = 0,624$ in Wasser nach 15 Minuten und ebenso nach 2 Stunden).

6,253 mg Subst. zu 1,0029 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{18} = +0,01^\circ \pm 0,02^\circ$

Zur Analyse wurde das von der Drehung regenerierte Material wie oben umkrystallisiert, 2 Tage im Hochvakuum über P₂O₅ bei 20° getrocknet und im Schweinchen eingewogen.

3,614 mg Subst. gaben 5,778 mg CO₂ und 2,399 mg H₂O (ETH.)

C₆H₁₂O₅ (144,16) Ber. C 43,90 H 7,37% Gef. C 43,63 H 7,43%

Die Mischprobe mit synthetischer D-Allomethylose vom Smp. 140—143° gab keine Schmelzpunktserniedrigung. *Michael*⁴⁾ fand für D-Allomethylose $[\alpha]_D^{18} = -1,0^\circ$ (Wasser), *Levene* und *Compton*³⁾ fanden $[\alpha]_D^{24} = +1,2^\circ$ (in Wasser nach 35 Min.). Das Resultat der Papierchromatographie ist im theoretischen Teil erwähnt.

¹⁾ P. A. Levene und J. Compton, J. Biol. Chem. **111**, 335 (1935); vgl. auch K. Doebel, E. Schlüttler und T. Reichstein, Helv. **31**, 688 (1948).

²⁾ F. Michael, B. **63**, 347 (1930).

³⁾ P. A. Levene und J. Compton, J. Biol. Chem. **116**, 169 (1936).

⁴⁾ F. Michael, B. **63**, 347 (1930).

p-Bromphenylhydrazon. Wegen Materialmangel mussten die Mutterlaugen des krystallisierten Zuckers, sowie die letzten in Aceton unlöslichen Teile des rohen Zuckersirups verwendet werden, total 20 mg. Diese wurden in einem Reagensglas mit 25 mg frisch im Hochvakuum sublimiertem p-Bromphenylhydrazin und 0,3 cm³ absolutem Alkohol 15 Minuten in siedendem Wasserbad erhitzt, wobei der Alkohol abdestillierte. Der Rückstand wurde aus wenig Methanol-Wasser durch Einengen im Vakuum umgefällt. Lösung und harzigen Niederschlag behandelten wir getrennt. Die klare wässrige Lösung wurde im Vakuum eingedampft, der Rückstand mit einer Spur Alkohol verflüssigt und mit 2 cm³ trockenem Äther versetzt. Nach kurzem Stehen konnte von der flockigen Fällung abgossen werden. Die klare Lösung gab nach Einengen bei mehrstündigem Stehen bei 0° etwas Krystalle. — Der harzige Niederschlag gab aus einer Spur Alkohol mit Äther nach gleicher Behandlung noch wenig Krystalle. Smp. roh 132—136°. Zusammen aus wenig Alkohol mit Äther durch Einengen 2 mg Krystalle vom Smp. 136—140°. p-Bromphenylhydrazon von synthetischer D-Allomethylose schmolz bei 138—140⁰¹), die Mischprobe bei 136—140°.

Acetat des D-Gulomethylosazons.

40 mg D-Gulomethylosazon vom Smp. 181—182° wurden mit 1,6 cm³ absolutem Pyridin und 0,8 cm³ Acetanhydrid 48 Stunden bei 20° stehen gelassen. Nach Eindampfen im Vakuum wurde in Äther gelöst, mit Wasser und Sodalösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und eingedampft. Der Rückstand gab aus Äther-Petroläther gelbe Krystalle, Smp. 169—170°. Das Produkt liess sich an Al₂O₃ chromatographieren.

Acetat der Fucosazone.

40 mg D-Fucosazon wie oben umgesetzt gaben gelbe Krystalle aus Äther-Petroläther, Smp. 180—181°. L-Fucosazon gab ein gleich schmelzendes Produkt.

Acetat des L-Rhamnosazons.

Aus L-Rhamnosazon wie oben, das Produkt liess sich bisher nicht krystallisieren. Es war leicht ätherlöslich.

Zusammenfassung.

Aus den Samen von *Gomphocarpus fruticosus* (L.) R.Br. (Asclepiadaceae) wurde nach Weichen mit Wasser in einer Ausbeute von 0,06% ein krystallisiertes herzwirksames Glykosid isoliert, das als Gofrusid bezeichnet wird.

Es besitzt wahrscheinlich die Formel C₂₉H₄₄O₉ und enthält nur einen Zucker, der als D-Allomethylose identifiziert wurde. Dieser Zucker ist, soweit uns bekannt, bisher in der Natur noch nicht aufgefunden worden.

Die Mikroanalysen wurden in folgenden mikroanalytischen Laboratorien durchgeführt: Eidg. Techn. Hochschule, Zürich (Leitung *W. Manser*) (ETH), Organ.-chem. Anstalt der Universität Basel (Leitung *E. Thommen*) (OAB), bei Frau Dr. *S. Sobotka* und Herrn Dr. *E. Wiesenberger*, Graz (*S. W.*).

¹⁾ *P. A. Levene* und *J. Compton*, J. Biol. Chem. **116**, 169 (1936), fanden Smp. 145—146° (Sint. 140°).

Curriculum vitae.

Als Sohn des Karl Keller von Basel, Bühnenarbeiter in Basel, und der Anna, geb. Weidmann, wurde ich, *Max Keller*, am 28. Juni 1923 in Basel geboren. Nach Besuch der Primarschule in Basel betrat ich 1934 das Mathematisch-naturwissenschaftliche Gymnasium in Basel. An dieser Anstalt bestand ich 1942 das Maturitätsexamen. Im Frühling 1942 wurde ich an der Universität Basel immatrikuliert und begann mein Chemiestudium. Unter Leitung von Herrn Prof. H. Erlenmeyer erwarb ich mir die Kenntnisse über anorganische Chemie. Nach Bestehen des Nebenfachexamens in Physik und nach Absolvierung des Vorexamens in anorganischer Chemie wechselte ich im Sommer 1945 zur organischen Abteilung unter Leitung von Herrn Prof. P. Ruggli über. Im Winter 1946 begann ich nach Ablegung des Vorexamens in organischer Chemie die vorliegende Doktorarbeit unter der Leitung von Herrn Prof. T. Reichstein. Im Sommer 1948 bestand ich das Nebenfachexamen in physikalischer Chemie und anfangs 1949 das Nebenfachexamen in Hygiene-Bakteriologie.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten:

E. Berger, H. Erlenmeyer, C. Grob, P. Huber, W. Kuhn, E. Miescher, H. Mohler, A. Portmann, T. Reichstein, P. Ruggli, E. Schlittler, G. Senn, J. Tomesik, W. Vischer und R. Wizinger.

